

**MENU****SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

## **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : **11-100481**

(43)Date of publication of  
application : **13.04.1999**

(51)Int.Cl. **C08L 51/04**  
**C08F291/02**

(21)Application number : **10-209689** (71) Applicant : **KANEKAFUCHI CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **24.07.1998** (72)Inventor : **MIYATAKE NOBUO  
TAKIGAWA KAZUNORI  
NAKAMORI DAISUKE  
HAMAGUCHI SHIGEKI  
HOSOI HIDEKI**

(30)Priority

Priority number : **09203139** Priority date : **29.07.1997** Priority country : **JP**

### **(54) GRAFT COPOLYMER PARTICLE AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a particulate graft copolymer useful as an impact modifier for developing improved impact resistance especially at a low temperature.

**SOLUTION:** A thermoplastic resin is modified by using graft copolymer particles produced by mixing (A) a silicone rubber latex with (B) an acrylic rubber latex and/or a conjugated diene rubber latex to obtain a mixture having a silicone content of 1-90 wt.% based on the total rubber component, subjecting the obtained mixed latex to coagulation co-fattening treatment and graft-polymerizing a vinyl monomer to the obtained co-fattened rubber.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 29.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3634964

[Date of registration] 07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100481

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 51/04  
C 0 8 F 291/02

識別記号

F I  
C 0 8 L 51/04  
C 0 8 F 291/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 25 頁)

(21)出願番号 特願平10-209689

(22)出願日 平成10年(1998)7月24日

(31)優先権主張番号 特願平9-203139

(32)優先日 平9(1997)7月29日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000941  
鐘淵化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
(72)発明者 宮武 信雄  
兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24  
(72)発明者 潤川 和徳  
兵庫県高砂市西畠1-13-2-304  
(72)発明者 中森 大介  
兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17  
(72)発明者 濱口 茂樹  
兵庫県宝塚市宝梅3-1-15  
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 (A) シリコーンゴムラテックスと (B) アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1~90重量%になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなるグラフト共重合体粒子を提供する。

【解決手段】 (A) シリコーンゴムラテックスと (B) アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1~90重量%になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系単量体をグラフト重合したグラフト共重合体粒子を使用し、熱可塑性樹脂の改質を行なう。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シリコーンゴムラテックスと  
 (B) アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1～90重量%になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系单量体がグラフト重合してなるグラフト共重合体粒子。

【請求項2】 共肥大化ゴムが、混合ラテックス100重量部(固形分)に対して、不飽和酸单量体1～30重量%、(メタ)アクリル酸エステル单量体35～99重量%、およびこれらと共重合可能な他の单量体0～35重量%を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス0.1～1.5重量部(固形分)を添加して凝集共肥大化させて得られた請求項1記載のグラフト共重合体粒子。

【請求項3】 シリコーンゴムラテックス(A)が、シリコーンゴムラテックスおよびシリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムラテックスの少なくとも1種のラテックスである請求項1記載のグラフト共重合体粒子。

【請求項4】 ビニル系单量体が、芳香族ビニル单量体、シアノ化ビニル单量体、ハロゲン化ビニル单量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル单量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の单量体である請求項1、2または3記載のグラフト共重合体粒子。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載のグラフト共重合体粒子1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂およびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコーンゴムを含有する共肥大化ゴムを用いたグラフト共重合体粒子および耐衝撃性、耐候性、加工性、耐熱変色性、成形外観にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にゴム成分を含むグラフト共重合体粒子を配合して耐衝撃性を向上させることは、從来から広く行なわれている。

【0003】ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度(Tg)の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、Tgが-50℃前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂よりも、Tgが-80℃前後と低いポリブタジエン系ゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂、たとえばアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)を配合した方が耐衝撃性にすぐれる。

【0004】ゴムのTgの低さという点では、ポリオルガノシロキサン(以下、シリコーンともいう)ゴム、たとえばポリジメチルシロキサンゴムはTgが-120℃前後であることから、シリコーンゴム成分を含むグラフト共重合体粒子を利用することができればポリブタジエン系ゴム成分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

【0005】また、耐候性においてもシリコーンゴムはポリアクリル酸ブチルゴムやポリブタジエン系ゴムに比べてすぐれるため有利になる。

【0006】このようなことから、近年、シリコーンゴムやシリコーンゴムを含む複合ゴムからのグラフト共重合体粒子を用いる検討が広く行なわれている。

【0007】たとえば、特開平4-100812号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系单量体をグラフト重合させたグラフト共重合体粒子を用いることが記載されている。さらに、特開平4-239015号公報には、シリコーンゴム成分と共役ブタジエン系ゴム成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有するという複合ゴムに、ビニル系单量体をグラフト重合させたグラフト共重合体粒子を用いることが記載されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記複合ゴムを含有するグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として用いても、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改良効果は未だ満足のいくものではなく、とくに低温下でより高い耐衝撃性を発現させるための耐衝撃性改質剤の開発が課題であった。また、前記複合ゴムの製造法ではシリコーンゴム含有量の異なるものをいくつかそろえるには長時間を要し、生産性がわるいという課題があった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】Tgが低く、離型性のすぐれるシリコーンゴムラテックスと、アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックスとを混合させて得られるラテックスを凝集共肥大化させて得られる共肥大化ゴム粒子にビニル系单量体をグラフト重合させることにより、新規なシリコーンゴム含有グラフト共重合体粒子を製造できることまた、シリコーンゴム含有量の異なるグラフト共重合体粒子を容易に製造

できること、および該グラフト共重合体粒子を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性が極めて良好であるだけでなく、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にもすぐれた熱可塑性樹脂組成物が得られることが見出された。

【0010】すなわち、本発明は、(A)シリコーンゴムラテックスと(B)アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1～90重量% (以下、%という) になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなるグラフト共重合体粒子(請求項1)、共肥大化ゴムが、混合ラテックス100重量部(以下、部という)(固形分)に対して、不飽和酸単量体1～30%、(メタ)アクリル酸エステル単量体35～99%、およびこれらと共に重合可能な他の単量体0～35%を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス0.1～1.5部(固形分)を添加して凝集共肥大させて得られたものである請求項1記載のグラフト共重合体粒子(請求項2)、シリコーンゴムラテックス(A)が、シリコーンゴムラテックス、シリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムラテックスの少なくとも1種のラテックスである請求項1記載のグラフト共重合体粒子(請求項3)、ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアノ化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2または3記載のグラフト共重合体粒子(請求項4)、請求項1、2、3または4記載のグラフト共重合体粒子1～150部と熱可塑性樹脂100部とからなる熱可塑性樹脂組成物(請求項5)、および前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂およびポリフェニレンエーテルーポリスチレン複合樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物(請求項6)に関する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のグラフト共重合体粒子は、シリコーンゴムラテックス(A)とアクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)とを混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたものである。

【0012】前記共肥大化ゴムに含まれるシリコーンゴ

ムは、共肥大化ゴム中に離型特性のすぐれたシリコーンゴムを導入してゴム内で界面剥離を起こしやすくするために使用される成分であり、一方、アクリル系ゴムおよび(または)共役ジエン系ゴムはシリコーンゴムとの間に異種ゴム界面を与えるために使用される成分である。

【0013】また、前記共肥大化ゴムにグラフト重合せしめられるビニル系単量体は、グラフト共重合体粒子が熱可塑性樹脂と配合された場合に熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子を均一に分散させるために使用される成分である。

【0014】近年、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改質に有利なゴム成分は、Tgが低いということだけではなく、衝撃を受けた際にゴム粒子に集中する応力をゴムがボイド化することにより速やかに緩和できるものがよいと考えられてきている。それゆえ、離型性のすぐれたシリコーンゴム粒子を含む凝集共肥大化ゴムは、衝撲を受けた際にゴム粒子に集中する応力をシリコーンゴム粒子の界面剥離にもとづくボイド化により緩和し、すぐれた耐衝撃性を発現すると考えられる。したがって、アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)のみの凝集肥大で得られるゴム、すなわちアクリル系ゴム粒子の肥大ゴム、共役ジエン系ゴム粒子の肥大ゴムまたはアクリル系ゴム粒子と共役ジエン系ゴム粒子との共肥大化ゴムを用いただけのグラフト共重合体粒子の場合、高い耐衝撃性を発現するという本発明の特徴は得られない。

【0015】本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弹性を有するポリオルガノシロキサン、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機ゴム(たとえばアクリルゴム、ブタジエンゴムなど)とを化学結合させた複合ゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機ゴムとを互いに絡み合うようにさせた複合ゴム、さらにシリコーンセグメントを含有する有機ゴムなどである。

【0016】本発明に使用される前記シリコーンゴムラテックス(A)とは、シリコーンゴムラテックスのみならず、シリコーンゴムとアクリル系ゴム、共役ジエン系ゴムなどの他のゴムとからなる複合ゴムのラテックスを含む概念であり、衝撲が加わった場合に共肥大化ゴム中に含まれるシリコーンゴムの界面剥離にもとづくボイドが生じ、衝撲の緩和がおこると考えられるものであれば、とくに限定なく使用し得る。これらのうちでは、シリコーンゴムラテックス、シリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムのラテックスが、製造しやすいという点から好ましい。

【0017】なお、前記アクリル系ゴムにおけるアクリル系というのは、ゴムを構成する単位中における(メタ)アクリル系単量体単位の割合が50%以上、さらには60%以上であることを示す。共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン系というのも同様である。

【0018】前記シリコーンゴムラテックス（A）に含まれるシリコーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径20～200nm、さらには20～150nmであるのが後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

【0019】また、前記シリコーンゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は0～100%であるが、好ましくは0～40%もしくは60～100%であるのが、衝撃強度の発現の点から好ましい。

【0020】さらに、前記シリコーンゴム粒子に含まれるシリコーン成分の割合としては、形成される共肥大化ゴム中のシリコーン含有量が所定の範囲になる限り特別な限定はないが、50%以上、さらには60%以上であるのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。上限は100%である。

【0021】前記シリコーンゴムの具体例としては、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとが互いに絡み合っている複合ゴム、ブタジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、ブタジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとが互いに絡み合っている複合ゴムなどがあげられる。これらのうちではジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとからなる複合ゴムが耐候性がよく、かつ製造が容易であるという点から好ましい。

【0022】シリコーンゴムラテックス（A）としては、通常、固形分濃度（120℃、1時間の乾燥後測定）10～50%のものが使用され、さらには20～40%のものが後述する肥大化操作で粒子径制御がし易いという点から好ましい。また、pH5～11、さらには6～10のものが好ましい。

【0023】シリコーンゴムラテックス（A）は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて使用される架橋剤、グラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシリランなどを公知の方法（たとえば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書などに記載の方法など）で重合することにより得られる。

【0024】前記オルガノシロキサンは、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状または環状のものが使用可能である。これらのなかでも乳化重合系への適用可能性および経済性の点から環状オルガノシリキサンが多く用いられている。その具体例としては、たとえば6～12員環の、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン等である。

サン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでフェニル基を有するものは、（B）成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに用いられる。

【0025】前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共に重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弹性を発現するための成分である。その具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシリラン、トリエトキシエチルシリラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど4官能あるいは3官能のシリラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで炭素数2～8の1価の炭化水素基を有するものは、（B）成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに用いられる。

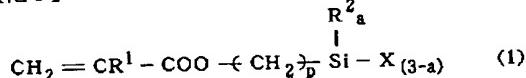
【0026】前記グラフト交叉剤は、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有する反応性シリラン化合物、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有するオルガノシロキサンなどであり、前記オルガノシロキサンや前記架橋剤などと共に重合することにより、共重合体の側鎖および（または）末端に重合性不飽和結合またはメルカプト基を導入するための成分である。前記重合性不飽和結合またはメルカプト基は本発明で用いられる共肥大化ゴムにグラフト共重合させるビニル系单量体のグラフト活性点になる。また、前記重合性不飽和結合またはメルカプト基はラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させた場合架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させた場合でも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0027】前記分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シリラン化合物の具体例としては、たとえば一般式

(1) :

【0028】

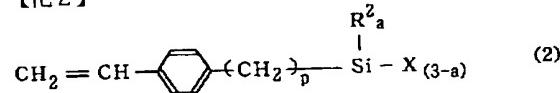
【化1】



【0029】(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～6の1価の炭化水素基、Xは炭素数1～6のアルコキシ基、aは0、1または2、pは1～6の整数を示す)で表わされる反応性シリラン化合物、一般式(2) :

【0030】

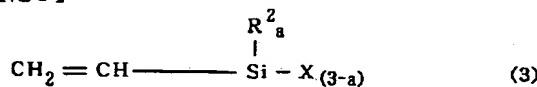
【化2】



【0031】(式中、R<sup>2</sup>、X、a、pは一般式(1)と同じである)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(3)：

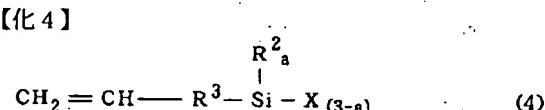
【0032】

【化3】



【0033】(式中、R<sup>2</sup>、X、aは一般式(1)と同じである)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(4)：

【0034】



【0035】(式中、R<sup>2</sup>、X、aは一般式(1)と同じであり、R<sup>3</sup>は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。

【0036】一般式(1)～(4)のR<sup>2</sup>の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～6のアルキル基、フェニル基などがあげられ、Xの具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(4)のR<sup>3</sup>の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などの炭素数1～6のアルキレン基などがあげられる。

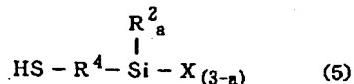
【0037】一般式(1)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルジメチルメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルトリプロポキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロビルジメチルシランなどがあげられる。一般式(2)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシシランなどがあげられる。一般式(3)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。一般式(4)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばアリルメ

チルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(1)、一般式(2)で表わされる単量体が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

【0038】一方、分子内にメルカプト基を有する反応性シラン化合物の具体例としては、一般式(5)：

【0039】

【化5】



【0040】(式中、R<sup>2</sup>、a、Xは前記に同じであり、R<sup>4</sup>は炭素数1～18のアルキレン基などの2価の有機基を示す)で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。前記アルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

【0041】一般式(5)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

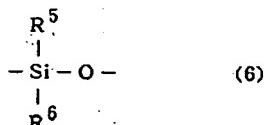
【0042】また、それ以外に、分子内に不飽和結合またはメルカプト基を有する環状シロキサン、たとえばテトラビニルテラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメタクリロイルオキシプロピルテラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメルカプトプロピルテラメチルシクロテラシロキサンなどもグラフト交叉剤として使用し得る。

【0043】なお、反応性シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用し得る。

【0044】前記架橋剤、前記グラフト交叉剤以外のオルガノシランは、(B)成分との親和性を付与するためのものであり、一般式(6)：

【0045】

【化6】



【0046】(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同時にメチル基にならなければ、同じでもよく異なってよい)で表わされる構造単位を有するものがあげられる。一般式(6)の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメ

チルジメトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ブチルトリメトキシラン、プロピルトリメトキシラン、オクチルトリメトキシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン、前記架橋剤、前記グラフト交叉剤として、一般式(6)の構造単位を有するものを使用した場合には、該オルガノシランは用いなくてもよい。

【0047】これらのオルガノシロキサン、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの使用割合は、通常シリコーンゴムラテックス(A)のシリコーンゴム成分中オルガノシロキサン70~99.9%、さらには85~99.5%、架橋剤0~10%、さらには0~5%、グラフト交叉剤0~10%、さらには0.3~5%、その他のオルガノシラン0~10%、さらには0~5%であり、これらの合計が100%になるように使用される。なお、架橋剤、グラフト交叉剤は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。前記オルガノシロキサン単位の割合があまりにも少ない場合は、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合は、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少くなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の単位の割合があまりにも少ない場合には、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合にもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、その他のオルガノシランは、任意成分であり、(B)成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考えて使用するのが好ましい。

【0048】前記シリコーンゴムラテックスは、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランとの混合物を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造される。この場合、機械的剪断により数μm以上の乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコーンゴムの平均粒子径は使用する乳化剤の量により20~400nmの範囲で制御することができる。また、機械的剪断により200~500nmの乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコーンゴムの粒子径は液滴粒子径と同程度のものが得られる。平均粒子径が200nmをこえるシリコーンゴムは後述する共肥大化操作によって共肥大化させにくいことから、本発明では後者の方法は好ましくない。

【0049】また、平均粒子径が100nm以下のシリコーンゴムを製造する場合、多段階で重合することが好ましい。たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用

いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランとの混合溶液、水および乳化剤を機械的剪断により乳化して得られた、数μm以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~50%を先に酸性状態で乳化重合し、得られたシリコーンゴム存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにして得られたシリコーンゴムは平均粒子径が100nm以下でかつ粒子径分布の標準偏差が50以下である。

【0050】前記数μm以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができ、200~500nmの乳化液滴は、高圧ホモジナイザーや超音波分散機などの特殊な分散機を使用することにより調製することができる。

【0051】また、これらの方で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0052】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpHを1.0~3.0にするのが好ましい。

【0053】シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合温度は60~120℃、さらには70~100℃であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

【0054】かくしてシリコーンゴムラテックスが得られるが、酸性状態では、シリコーンゴムの骨格を形成しているS i-O-S i結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものを得るためには、シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合を60℃以上で行なったあと室温程度に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0055】シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスとしては、たとえば前記のシリコーンゴムラテックスの存在下に、後述するアクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物をシード重合することにより得られる複合ゴムラテックス、逆に、後述するアクリル系ゴムラテックスの存在下に前記シリコーンゴムラテックスを製造するのに用いられる成分をそのままの状態で、またはエマルジョンに

して追加して重合することにより得られる複合ゴムラテックスがあげられる。

【0056】前記アクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物およびアクリル系ゴムラテックスの詳細については、後述しているので詳細な説明は省略する。

【0057】シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスの製法には、とくに限定はないが、たとえば公知のシード乳化重合法が好ましく用いられる。シードとなる成分はアクリル系ゴムラテックス、シリコーンゴムラテックスのどちらでもよいが、得られるラテックスの粒子径制御がしやすい、狭い粒子径分布を与えるなどの点から、アクリル系ゴムラテックスをシードとして、前記オルガノシロキサン、架橋剤などの混合物をそのまで、またはエマルジョンにして追加するのが好ましい。

【0058】さらに、アクリル系ゴム中に反応性シリル基が導入されており、オルガノシロキサンなどの重合時にアクリル系ゴムとシリコーンゴムとの間に化学結合が生じてアクリル系ゴムとシリコーンゴムとがよく混和した複合ゴムを得る場合には、耐衝撃性の発現に有利になる点から、アクリル系ゴムラテックスを調製する際に、前記グラフト交叉剤のような重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物を共重合させておくのが好ましい。

【0059】シリコーンゴムと共にジエン系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスの場合、前記シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスにおけるアクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物やアクリル系ゴムラテックスを、共役ジエン系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物や共役ジエン系ゴムラテックスにおきかえて複合ゴムラテックスを製造すればよい。

【0.060】本発明に使用されるアクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）とは、前述のごとく、（メタ）アクリル系単量体単位を50%以上含有するゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系単量体単位を50%以上含有するゴムラテックスのことであり、ゴムとしての性質を有するものであればとくに限定なく使用し得る。

【0061】アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）に含まれるゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径20~200nm、さらには20~150nmであるのが、後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

【0062】また、アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）中のゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は、70%以上、さらには80%以上であるのが、衝撃

強度の発現の点から好ましい。上限は100%である。

【0063】前記アクリル系ゴムの具体例としては、たとえばアクリル酸ブチル重合体ゴム、アクリル酸ブチル（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体ゴムなど、前記共役ジエン系ゴムの具体例としては、たとえばブタジエン重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムなどがあげられる。

10 これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。なお、ここでいう共重合体は、ランダム共重合体、プロック共重合体およびグラフト共重合体を含み、さらにはこれらが組み合わされたものでもよい。

【0064】アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）としては、通常、固形分（120℃、1時間の乾燥後、測定）濃度10~50%のものが使用され、20~40%のものが後述する肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。また、pH5~11、さらには6~10のものが好ましい。

【0065】（B）成分として使用されるアクリル系ゴムラテックスは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法（たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載された方法など）によって重合させることにより得ることができる。

【0066】前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4~12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、得られる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40~100%、さらには60~100%含むものが好ましく、また、のこりの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

【0067】前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、得られる共肥大化ゴムにグラフト重合するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するため

に使用される成分である。その具体例としては、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリルが好ましい。

【0068】前記その他の共重合可能な单量体は、得られるアクリル系ゴムの屈折率や、シリコーンゴムとの親和性などを調整するための单量体である。その具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシルエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル单量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル单量体、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル单量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0069】前記アクリル系ゴムラテックスを製造する場合の好ましい单量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル单量体が66.5~99.9%、さらには85~99.9%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体が0.1~10%、さらには0.1~5%およびその他の共重合可能な单量体が0~20%、さらには0~10%であり、これらの合計が100%となるように使用される。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル单量体の使用割合が少なすぎる場合には、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎる場合には、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が充分得られなくなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性单量体の使用割合が少なすぎる場合には、架橋密度が低すぎて耐衝撃性の発現効果が低下し、多すぎる場合には逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。なお、その他の共重合可能な单量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果を得るためにには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0070】一方、(B)成分として使用される共役ジエン系ゴムラテックスは、共役ジエンとその他の共重合可能な单量体とをラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法によって重合することにより得ることができる。

【0071】前記共役ジエンは共役ジエン系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、1, 3

ーブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、1, 3-ブタジエンが、ゴムとなった場合Tgが低いという点で好ましい。

【0072】また、前記その他の共重合可能な单量体は屈折率や他のゴム成分との親和性の調整のために使用される成分である。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル单量体やスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0073】前記共役ジエン系ゴムラテックスを製造する場合の好ましい单量体の使用割合は、共役ジエン50%以上、さらには60%以上で100%以下、その他の共重合可能な单量体50%以下、さらには40%以下で0%以上である。前記共役ジエンの使用割合が少なすぎる場合にはゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる。なお、前記その他の共重合可能な单量体は任意成分であるため使用しなくてもよいが、これらは屈折率の調整や熱可塑性樹脂との親和性の調整のために使用する成分であるため、使用する目的を達成するためには0.1%以上使用するのが好ましい。

【0074】前記アクリル系ゴムラテックスおよび前記共役ジエン系ゴムラテックスの乳化重合で使用され得る、前記ラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は、通常ラジカル重合で用いられるものであればとくに限定されない。

【0075】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレオニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物がとくに好ましい。

【0076】前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒド/スルホキシレート/エチレンジアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることからとくに好ましい。

【0077】これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる单量体混合物100部に対して、通常、0.005~10部、好ましくは0.01~5部であり、さらに好ましくは0.02~2部である。

【0078】ラジカル重合開始剤の量があまりにも少な

い場合、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、あまりにも多い場合には、得られるアクリル系ゴムあるいは共役ジエン系ゴムの分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

【0079】連鎖移動剤の具体例としては、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシリルメルカプタンなどがあげられる。

【0080】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物100部に対して0.001~5部であることが好ましい。

【0081】また前記乳化重合を行なう際に用いられる乳化剤は、前記シリコーンゴムラテックス(A)の製造の際に使用され得る乳化剤のほか、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属塩を使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0082】シリコーンゴムラテックス(A)とアクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)とを混合させて混合ラテックスにする際の割合は、本発明の熱可塑性樹脂に高い耐衝撃性を与えるという効果が得られる範囲である、シリコーン含有量が全ゴム成分中の1~90%、好ましくは5~60%、より好ましくは10~50%である。全ゴム成分中のシリコーン含有量が少なすぎる場合、または多すぎる場合には、いずれも共肥大化による効果が充分得られず、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる。

【0083】前記混合ラテックスの固形分濃度としては10~50%、さらには20~40%であるのが凝集共肥大化の容易さの点から好ましい。

【0084】前記混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られる共肥大化ゴムは、平均粒子径が150nm以上、さらには200nm以上であり、また1200nm以下、さらには1000nm以下のものが耐衝撃性の発現の点から好ましい。このような平均粒子径の共肥大化ゴムには、シリコーンゴムラテックス(A)中のシリコーンゴム粒子ならびにアクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)中のアクリル系ゴム粒子および(または)共役ジエン系ゴム粒子のそれぞれの粒子が多数集まってくつきあつた状態で含まれている。この結果、得られるグラフト共重合体粒子を熱可塑性樹脂に配合して成形体を製造すると、衝撃を受けた際にゴム粒子に集中する応力によりゴムのボイド化がおこりやすくなり、応力が緩和されやすくなると考えられる。

【0085】前記混合ラテックスの凝集共肥大化は、たとえば、混合ラテックスに、硫酸ナトリウムなどの無機

塩、塩酸などの無機酸、不飽和酸单量体と(メタ)アクリル酸アルキルエスチル单量体などとの共重合によって得られる酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの一般的な方法により行なえばよい。酸基含有共重合体ラテックスを混合ラテックス100部(固形分)に対して0.1~1.5部(固形分)、さらには0.2~1.0部(固形分)を添加して凝集肥大させることができ、凝集肥大後の凝塊物が少なくなる点から好ましい。

【0086】前記酸基含有共重合体ラテックスの添加量が少なすぎる場合には、実質的に凝集肥大が起こりにくくなる傾向が生じる。酸基含有共重合体ラテックスの添加量を多くするにしたがい共肥大化ゴムの平均粒子径は次第に小さくなるが、添加量が1.5部をこえると、耐衝撃性の低下など好ましくない現象が生じやすくなる。

【0087】前記酸基含有共重合体ラテックスは、不飽和酸单量体1~3.0%、さらには1~2.5%、(メタ)アクリル酸アルキルエスチル单量体3.5~9.9%、さらには5.0~9.9%、およびこれらと共重合可能な他の单量体0~3.5%、さらには0~2.5%を、前記アクリル系ゴムラテックスまたは前記共役ジエン系ゴムラテックスの製造に使用され得るラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて、通常の乳化重合法(たとえば特開昭50-25655号公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報に記載された方法など)によって共重合することにより製造することができる。

【0088】前記不飽和酸单量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸モノエスチル、マレイイン酸、マレイイン酸モノエスチル、クロトン酸、フマル酸、ケイヒ酸、ソルビン酸などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0089】また、前記(メタ)アクリル酸アルキルエスチル单量体の具体例としては、前記アクリル系ゴムラテックスの製造に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエスチル单量体と同じものがあげられ、さらに、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルのような炭素数1~3のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエスチル单量体があげられる。これらの单量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。とくに、アクリル酸アルキルエスチルとメタクリル酸アルキルエスチルの併用は、肥大速度を適度にすることから好ましい。両者の望ましい重量比(アクリル酸アルキルエスチル/メタクリル酸アルキルエスチル)は、5/9.5以上、好ましくは10/9.0以上、また5.0/5.0以下、好ましくは4.5/5.5以下である。

【0090】さらに、前記共重合可能な他の单量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化

ビニル単量体、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの分子内に2つ以上の重合性不飽和結合を有する単量体などがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

【0091】前記酸基含有共重合体ラテックスに含まれる酸基含有共重合体中の不飽和酸単量体単位の割合が少なすぎる場合には、混合ラテックスを凝集共肥大化させる能力が実質的になくなる傾向にあり、多すぎる場合には、酸基含有共重合体ラテックスの重合は不可能ではないが、凝塊物の生成や重合中にラテックスの増粘が起こるなどするため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。また、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の割合が少なすぎる場合もまた、多すぎる場合もいずれも肥大能が低下し未凝集粒子が増加する。さらに、前記共重合可能な他の単量体単位の割合が多すぎる場合には、凝集共肥大化能力が低下して、未凝集粒子が増加する傾向が生じる。とくに、分子内に2つ以上の重合性不飽和結合を有する単量体の場合には、0~3%の範囲で使用されるべきであり、それをこえた場合、凝集共肥大化能力が大幅に低下してしまう。

【0092】前記酸基含有共重合体ラテックスを製造する場合、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体を1段階で重合させることではなく、2段階に分けて重合させることが好ましい。たとえば、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体の全量の好ましくは、5~40%、さらに好ましくは8~35%を用い、1段目の重合で、Tgが好ましくは-95~40℃、より好ましくは-80~30℃、最も好ましくは-70℃~20℃の低いTgを有する共重合体を得たのち、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体の全量の残部、すなわち好ましくは60~95%、より好ましくは65~92%を、得られた共重合体に添加し、2段目の重合を行なうことによって、Tgが好ましくは-20℃~80℃、より好ましくは-10~70℃、最も好ましくは25~60℃の高いTgを有する共重合体を得る。

【0093】かかる製造方法は、酸基含有共重合体ラテックス製造時に凝塊物の発生量が少なく、また肥大特性にすぐれた酸基含有共重合体ラテックスが得られるという利点がある。

【0094】前記酸基含有共重合体ラテックスは、平均粒子径30~1200nm、固形分濃度10~40%、またpH1.5~6のものが好ましい。

【0095】前記共肥大化に使用される酸基含有共重合体ラテックスは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。共肥大化能力の異なる酸基含有共重合体ラテックスを2種以上使用して、二山分布や幅広い粒子径分布を有する共肥大化ゴムラテックスを得ることも可能で

ある。共肥大化の処理温度は20~90℃、さらには40~70℃が好ましい。

【0096】前記酸基含有共重合体ラテックスは、ゴムラテックスの温度が肥大処理温度に到達したのちに、添加することもできるし、40℃以下の温度でゴムラテックスに添加し、攪拌しながら40~90℃まで昇温して凝集共肥大化処理することもできる。また、逆に、酸基含有共重合体ラテックスをあらかじめ仕込んだ容器に、共肥大化させるゴムラテックスをあとから供給してもよい。

【0097】前記凝集共肥大化処理に際して、酸基含有共重合体ラテックスのほかに無機塩を混合ラテックス100部(固形分)に対して0.01~5部併用してもよい。無機塩を添加することにより肥大効果を向上させることができる。

【0098】前記無機塩としては、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属塩、カリウムみょうばんのような酸素酸塩が用いられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。凝集共肥大化処理時のpHは7以上にするのが好ましく、pH7未満では凝集共肥大化が起こりにくい。肥大化速度をあげるためにには、pHは9以上に調整するのが好ましい。pH調整には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの化合物の1種または2種以上を適量加えてやればよい。

【0099】凝集共肥大化処理に供せられるラテックスの濃度も重要な因子である。ゴム濃度を調整することで共肥大化ゴムの粒子径を制御することが可能である。共肥大化するに使用する酸基含有共重合体ラテックスの組成により、得られる共肥大化ゴムラテックスの粒子径分布は異なるが、ゴム濃度を低くすることで共肥大化ゴムの粒子径は小さくなる傾向にある。

【0100】また、凝集共肥大化処理時に乳化剤を添加し、ゴムラテックス粒子の表面被覆率を変化させ、得られる共肥大化ゴムラテックスの粒子径を変化させることも可能である。すなわち、乳化剤を添加して表面の乳化剤被覆率を高くすることで共肥大化ゴムの粒子径を乳化剤無添加の場合に比べて小さくすることができる。

【0101】前記のプロセスで得られた共肥大化ゴムラテックスにビニル系単量体をグラフト重合させることにより、本発明のグラフト共重合体粒子が製造される。

【0102】前記ビニル系単量体は、得られるグラフト共重合体粒子とブレンドする熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子を均一分散させるために使用されるものである。

【0103】前記グラフト共重合体粒子は、シリコーンゴムラテックス(A)中のシリコーンゴム粒子と、アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)中のアクリル系ゴム粒子および(または)共役ジエン系ゴム粒子とが凝集共肥大化したゴム

が改善された熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0109】前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、A B S樹脂、

10 A A S樹脂、A E S樹脂、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合樹脂などがあげられる。

【0110】熱可塑性樹脂100部に対するグラフト共重合体粒子の添加量は1~150部であり、好ましくは5~120部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎる場合には、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

20 【0111】前記ラテックスからポリマーが分離されたグラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行なうことができる。

【0112】このとき、通常使用される配合剤、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス纖維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤などを配合することができる。

30 【0113】前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造される場合には、該熱可塑性樹脂のラテックスとグラフト共重合体粒子のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0114】得られた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0115】得られた成形品は従来の耐衝撃性改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にすぐれたものになる。

【0116】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0117】なお、以下の実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行なった。

【0118】[ラテックスの固体分濃度(加熱乾燥残分)および重合転化率] 反応後のラテックスのサンプルを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固体分濃度(加熱乾燥残分)を求めて、重合転化率を(固体量/仕込み单量体量) × 100 (%)で算出した。

【0119】[溶剤不溶分量(ゲル含有量)] ラテック

粒子にビニル系单量体がグラフトした構造のものであり、その平均粒子径としては160nm以上、さらには200nm以上のものが好ましく、また1300nm以下、さらには1000nm以下のものが好ましい。平均粒子径が160nm未満の場合および1300nmをこえる場合は、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。グラフト共重合体の溶剤不溶分量は、70%以上が好ましく、さらには80%以上が好ましい。溶剤不溶分量が70%未満の場合、耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0104】前記ビニル系单量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレンのような芳香族ビニル单量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル单量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハログン化ビニル单量体、メタクリル酸单量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル单量体、アクリル酸单量体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル单量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0105】前記ビニル系单量体は、共肥大化ゴムラテックス(固体分)5~9.5部、さらには10~9.0部との合計量が100部になるように9.5~5部、さらには9.0~10部使用するのが好ましい。前記ビニル系单量体の使用量が多すぎる場合には、ゴム成分の含有量が少なくなりすぎて充分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。

【0106】前記グラフト重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行なうことができ、ラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要すれば添加される乳化剤は、前記アクリル系ゴムラテックスまたは共役ジエン系ゴムラテックスで使用され得るものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用され得る。

【0107】重合後のグラフト共重合体粒子はラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0108】このようにして得られたグラフト共重合体粒子(ポリマーを分離したものまたはラテックスのままのもの)は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性 50

スを50℃で75時間乾燥させ、その後、室温で減圧乾燥を8時間して測定用試料を得た。試料を室温でトルエンに24時間浸漬し、12000 rpmで60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分率を算定した。

【0120】[平均粒子径] 測定装置としてパシフィック・サイエンティフィック(PACIFIC SCIENTIFIC)社製のNICOMP MODEL 370粒子径アナライザーを用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定した。

【0121】[重量平均分子量] サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)で、溶離液にTHFを用いてポリスチレン換算重量平均分子量を測定した。

【0122】[アイソット衝撃強度] ASTM D-256に準じて、-30℃、0℃および23℃でノッチつき1/4インチバーを用いて測定した。

【0123】[落錐衝撃強度] 射出成形によって作製した150mm×100mm×2mmの板状成形体について\*

#### 製造例1

##### [シリコーンゴムラテックス(A-1)の製造]

純水	200部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	1.5部
からなる水溶液に、	
オクタメチルシクロヘキシロキサン(D4)	20部
メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン(MPrDMS)	0.4部
テトラエトキシシラン(TEOS)	0.2部

からなる混合液を加えて、ホモミキサーにより1000 rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、チッ素気流下で90℃に約40分かけて昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)を2.0部添加し、90℃で3時間反応させ、シードとなるシリコーンゴムラテックスを製造し※

純水	70部
SDBS	0.5部
D4	80部
MPrDMS	1.6部
TEOS	0.8部

シードのシリコーンゴムラテックスを攪拌しながら、その系に調製したシリコーン原料含有エマルジョンを一括追加して4時間攪拌を続けた後、25℃に冷却して20時間放置後、水酸化ナトリウムでpHを8.9にして重合を終了させ、シリコーンゴムラテックス(A-1)を得た。シリコーンゴム原料の重合転化率は87%であった。得られたラテックスは、固形分濃度25%、平均粒子径80nm、ゲル含有量85%であった。

#### 【0131】製造例2

[シリコーンゴムラテックス(A-2)の製造] 製造例1において、用いるシリコーンゴム原料からTEOSを

\*で、-30℃および23℃の半数破壊エネルギー(落錐重量×高さ)を測定した(kg·m)。

【0124】[射出成形加工性] (株) ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機を用い、シリンドー温度250℃、射出圧力1350kgf/cm<sup>2</sup>にて射出成形することにより、厚さ3mmのスパイラル形状金型内における樹脂の流动長を測定した。

【0125】[耐熱性(HDT)] ASTM D-648に準じ、18.6kg/cm<sup>2</sup>荷重の熱変形温度(HDT)(℃)を測定した。

【0126】[初期色調] 日本電色工業(株)製のシグマ(Σ)80色差計を用いて色差(ΔE)を測定した。

【0127】[熱変色性] 佐竹化学機械工業(株)製の熱風循環恒温乾燥器を用いて200℃で30分保持し、保持前と保持後の熱による変色度を色差(ΔE)で評価した。

#### 【0128】

※た。このときの重合転化率は84%であった。また、ラテックス中のシリコーンゴム粒子の体積平均粒子径は40nmであった。ラテックスのpHは1.3であった。

【0129】別途、以下の成分からなる混合物をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してシリコーンゴム原料含有エマルジョンを調製した。

#### 【0130】

40 除き、かつMPrDMSのかわりにγ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン(DSMA)を用いたほかは製造例1と同様にして重合を行ない、シリコーンゴムラテックス(A-2)を得た。得られたラテックスは固形分濃度25%、平均粒子径85nm、ポリスチレン換算重量平均分子量は25万であった。

#### 【0132】製造例3

[シリコーンゴムラテックス(A-3)の製造] 攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに製造例2で得られたシリコーンゴムラテックス(A-2)100部(固形分)を一括し

て仕込んだ。つぎに系を攪拌しながらチッ素気流下で60℃に昇温し、60℃到達後、ラジカル重合開始剤であるt-アブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.2部を仕込み、攪拌を10分続けたのち、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部および硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、2時間攪拌して架橋反応を終了させ、シリコーンゴムラテックス\*

純水	
S D B S	
S F S	
E D T A	
硫酸第一鉄	

を一括して仕込んだ。

【0134】つぎに系を攪拌しながらチッ素気流下で4※

アクリル酸ブチル(BA)	30部
メタクリル酸アリル(AIMA)	0.3部
γ-メタクリロイルオキシプロピル	
トリメトキシシラン(TSMA)	0.6部
クメンハイドロパーオキサイド(CHP)	0.02部

からなる単量体混合物の15%を一括で仕込み、1時間攪拌し、その後残りの単量体混合物を連続的に1時間かけて滴下し、滴下終了後1時間攪拌を続け、重合を終了させ、アクリルゴムラテックスを得た。転化率は99%★

純水	100部
S D B S	0.1部
D 4	70部
T E O S	1.8部

からなるシリコーンゴム原料含有混合物をホモミキサーで10000rpmで10分間攪拌して、エマルジョンを調製した。

【0136】前記のアクリルゴムラテックスの系を85℃に約40分かけて昇温後、DBSA 1.5部を添加し、ついで前記シリコーンゴム原料含有混合物エマルジョンを3時間かけて滴下した。そののち、85℃で1時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間保持した。ついで、系のpHを水酸化ナトリウムで9.5に調整し、重合を終了させ、シリコーンゴムとアクリルゴム☆

純水	200部
ロジン酸ナトリウム	1.5部
S F S	0.4部
E D T A	0.01部
硫酸第一鉄	0.0025部

を一括して仕込んだ。

【0138】系を攪拌しながらチッ素気流下に40℃ま◆

B A	100部
A I M A	1部
C H P	0.1部

からなる混合物を連続的に6時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させ

\* クス(A-3)を得た。得られたラテックスは固形分濃度25%、平均粒子径85nm、ゲル含有量90%であった。

【0133】製造例4

【シリコーンゴムラテックス(A-4)：シリコーンゴムとアクリルゴムとからなる複合ゴムラテックスの製造】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

純水	160部
S D B S	1.5部
S F S	0.4部
E D T A	0.01部
硫酸第一鉄	0.0025部

※ 0℃に昇温し、40℃到達後、

純水	30部
S D B S	0.3部
D 4	
T E O S	

★であった。得られたラテックスは、固形分濃度17%、平均粒子径60nm、ゲル含有量99%であった。

【0135】別に

純水	100部
S D B S	0.1部
D 4	70部
T E O S	1.8部

☆からなる複合ゴムラテックス(シリコーンゴムラテックス(A-4))を得た。シリコーンゴム原料の重合転化率は84%であった。得られたラテックスは固形分濃度26%で、平均粒子径81nm、ゲル含有量89%であった。

【0137】製造例5

【ポリアクリル酸ブチルゴムラテックス(B-1)の製造】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

純水	200部
ロジン酸ナトリウム	1.5部
S F S	0.4部
E D T A	0.01部
硫酸第一鉄	0.0025部

◆で昇温させ、40℃到達後、

B A	100部
A I M A	1部
C H P	0.1部

た。重合転化率は97%であった。得られたラテックスは、pH 8.2、固形分濃度32%、平均粒子径80nm

25

m、ゲル含有量9.9%であった。

## 製造例6

[ポリブタジエンゴムラテックス(B-2)の製造]

オートクレーブに

純水

過硫酸カリウム(KPS)

t-ドデシルメルカプタン(t-DM)

200部

0.2部

0.2部

を仕込んだ。オートクレーブ内の空気を真空ポンプで除※ ※いたのち、

オレイン酸ナトリウム

ロジン酸ナトリウム

ブタジエン

1部

2部

100部

を仕込んだ。

【0140】系の温度を60℃まで昇温させ、重合を開始させた。重合を12時間で終了させた。重合転化率は9.6%であった。得られたゴムラテックスは、pH 8.

6、固形分濃度3.2%、平均粒子径70nm、ゲル含有★

★量8.5%であった。

## 【0141】製造例7

[酸基含有共重合体ラテックス(S)の製造] 搅拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

純水

200部

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム

0.6部

SFS

0.4部

EDTA

0.01部

硫酸第一鉄

0.0025部

を一括して仕込んだ。

【0142】系を搅拌しながらチッソ気流下に65℃ま☆

メタクリル酸ブチル(BMA)

5部

BA

20部

t-DM

0.1部

CHP

0.05部

からなる1段目単量体混合物を連続的に滴下した。滴下◆◆終了後、

BMA

60部

メタクリル酸(MAA)

15部

t-DM

0.2部

CHP

0.15部

からなる2段目単量体混合物を連続的に滴下した。1段目および2段目単量体混合物は、連続的に均等に5時間かけて滴下した。滴下開始から2時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.6部を添加した。滴下終了後、65℃で1時間搅拌を続けて重合を終了させ、酸基含有共重合体ラテックス(S)を得た。重合転化率は9.8%であった。得られたラテックスは、固形分濃度3.3%、ゲル含有量0%、平均粒子径100nmであった。

## 【0143】製造例8~10

[芳香族ビニル系樹脂(T-1)~(T-3)の製造]  
搅拌機、還流冷却器、チッソ吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水250部、乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、SFS 0.5部、EDTA 0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、系を搅拌しながらチッソ気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表1に示さ

れる1段目単量体混合物を一括で添加したのち、2段目単量体混合物を連続的に6時間滴下した。またジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを滴下1時間目に0.5部、3時間目に0.5部追加した。滴下終了後、60℃で1時間搅拌を続けることによって芳香族ビニル系樹脂(T-1)~(T-3)のラテックスを得た。重合転化率、固形分濃度を表1に示す。

40 【0144】なお、表1中の略号は、以下のことを示す。

【0145】AN:アクリロニトリル

ST:ステレン

 $\alpha$ S: $\alpha$ -メチルスチレン

PMI:N-フェニルマレイミド

【0146】

【表1】

表 1

芳香族ビニル系樹脂の組成(部)	製造例8	製造例9	製造例10
<b>1段目単量体混合物</b>			
A N	25	-	17
S T	75	-	63
$\alpha$ S	-	75	-
P M I	-	-	20
t - D M	0.3	0.2	0.2
C H P	0.2	-	0.3
<b>2段目単量体混合物</b>			
A N	-	25	-
$\alpha$ S	-	-	-
t - D M	-	0.2	-
C H P	-	0.3	-
重合転化率(%)	99	95	98
固形分濃度(%)	29	28	29
略号	T-1	T-2	T-3

## 【0147】実施例1

(1) シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(I)の製造

シリコーンゴムラテックス(A-1)20部(固形分)  
とアクリルゴムラテックス(B-1)80部(固形分)  
とを混合し、15分攪拌したのち、60℃に昇温した。\*30

純水 240部  
共肥大化ゴム(固形分) 60部  
オレイン酸ナトリウム 0.3部  
S F S 0.2部  
E D T A 0.01部  
硫酸第一鉄 0.0025部

を一括して仕込んだ。

## 【0149】系を攪拌しながらチッ素気流下に65℃ま

スチレン(S T) 30部  
アクリロニトリル(A N) 10部  
C H P 0.1部

からなる混合物を3時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、65℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させ、グラフト共重合体粒子(I)のラテックスを得た。重合転化率は97%であった。得られたラテックスは、固形分濃度29%、平均粒子径350nm、ゲル含有量90%であった。

## 【0150】(2) 共肥大化ゴム系A N-S T樹脂の製造および物性評価

得られたグラフト共重合体粒子(I)のラテックスを製

\*60℃に到達後、系に水酸化ナトリウムを添加してpHを10に調整し、つづいて酸基含有共重合体ラテックス(S)を3.5部(固形分)添加した。攪拌を45分続けて凝集共肥大化を終了させた。得られた共肥大化ゴム粒子の粒子径は310nmであった。

【0148】攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量

体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

※で昇温した。65℃到達後、

造例8で得られたA N-S T共重合体(T-1)のラテックスと共肥大化ゴム量が固形分換算で20%になるように混合して、共肥大化ゴム系A N-S T樹脂のラテックスを得た。ついで、塩化カルシウム2部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥して共肥大化ゴム系A N-S T樹脂粉体を得た。

【0151】ついで、得られた共肥大化ゴム系A N-S T樹脂粉末100部に対して、フェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2部およびエチレ



31  
B A  
A I M A  
C H P

32  
80部  
0.8部  
0.07部

からなる混合液を一括で追加して、追加後30分攪拌したのち、純水5部、SFSO<sub>2</sub>部、硫酸第一鉄0.025部、EDTA0.01部からなる水溶液を一括で添加して重合を開始した。2時間攪拌を続けて重合を終了させ、シリコーン・アクリル複合ゴムラテックスを得た。重合転化率は98%であった。得られたラテックスは、固体分濃度30%、平均粒子径330nm、ゲル含有量9.6%であった。

【0162】得られたシリコーン・アクリル複合ゴムラテックスを、実施例1の共肥大化ゴムラテックスのかわりに用いたほかは実施例1と同様にしてグラフト共重合体粒子(III')のラテックスを調製し、そのラテックスを用いて、AN-ST樹脂組成物(シリコーン・アクリル複合ゴム系AN-ST樹脂)を製造して、実施例1と同様に物性評価をした。結果を表2に示す。

### 【0163】比較例4

\* 表 2

	アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)		落錘衝撃強度 (kg·m)		射出成形 加工性 (mm)	成形外観
	23°C	-30°C	23°C	-30°C		
実施例 1	19	8	6.2	2.3	710	○
比較例 1	8	2	4.8	1.7	590	○
2	12	7	3.1	2.0	650	×
3	12	6	5.2	1.9	660	○
4	10	3	5.0	1.9	610	×

【0167】表2から明らかなように、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を用いたAN-ST樹脂組成物は、アクリルゴム系、シリコーンゴム系、従来のシリコーン・アクリル複合ゴム系の樹脂組成物、ブレンド系樹脂に比べて、耐衝撃性、加工性、成形外観にすぐれることがわかる。

### 【0168】実施例2～5および比較例5

(1) シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(II)～(V)および(IV')の製造  
実施例2～5として、実施例1におけるシリコーンゴムラテックスおよびアクリルゴムラテックスの種類および量を表3に示すように変更したほかは実施例1と同様に

\* 実施例1と比較するために、アクリルゴム系AN-ST樹脂とシリコーンゴム系AN-ST樹脂とのブレンド樹脂の製造と物性評価を行なった。

【0164】比較例1で得られたアクリルゴム系AN-ST樹脂のラテックスと比較例2で得られたシリコーンゴム系AN-ST樹脂のラテックスとをアクリルゴム/シリコーンゴム比率が80/20になるように混合し、得られた混合ラテックスを実施例1と同様に凝固、脱水、乾燥してブレンド樹脂を製造した。ブレンド樹脂を実施例1と同様に物性評価をした。結果を表2に示す。

【0165】なお、表2中の成形外観の評価は、落錘衝撃試験で使用する平板状成形体を用いて目視観察により行ない、表面状態が良好な場合を○、表面に黒すじ模様がある場合を×で示した。

### 【0166】

### 【表2】

して、共肥大化ゴムおよび共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(II)～(V)のラテックスを製造した。比較例5として、表3に示すようにアクリルゴムラテックスのみを用いたほかは、実施例1と同様にして肥大ゴムおよび肥大ゴムを含むグラフト共重合体粒子(IV')のラテックスを製造した。

【0169】得られた共肥大化ゴム粒子および肥大ゴム粒子の平均粒子径、グラフト重合の重合転化率、グラフト共重合体粒子のラテックスの固体分濃度を表3に示す。

### 【0170】

### 【表3】

表 3

	シリコーン ゴムラテックス		アクリル系ゴム ラテックス		共肥大化ゴム 平均粒子径 (nm)	グラフト 重合転化率 (%)	グラフト 共重合体平均 粒子径 (nm)	固形分 濃度 (%)	略号
	種類	部(固形分)	種類	部(固形分)					
実施例	2 (A-2)	10	(B-1)	90	320	99	385	29	II
	3 (A-1)	30	(B-1)	70	300	98	370	29	III
	4 (A-3)	30	(B-1)	70	300	98	365	29	IV
	5 (A-1)	40	(B-1)	60	280	99	340	29	V
	比較例 5	-	-	(B-1)	100	320 1)	98	380	29 IV'

## 1) 肥大ゴム

【0171】 (2) AN-ST樹脂組成物の製造と物性評価

得られたグラフト共重合体 (II) ~ (V) および (I  
V') のラテックスを用いてそれぞれ実施例 1 と同様に

して AN-ST 樹脂組成物を製造して、アイソット衝撃\*

\* 強度、加工性、成形外観の評価を実施例 1 と同様にして行なった。結果を表 4 に示す。

20 【0172】

【表 4】

表 4

	グラフト 共重合体粒子	アイソット 衝撃強度 (kg·cm/cm)		射出成形 加工性 (mm)	成形外観
		23°C	-30°C		
実施例	2 II	16	6	700	○
	3 III	18	8	720	○
	4 IV	20	10	720	○
	5 V	17	7	710	○
	比較例 5	IV'	9	610	○

【0173】 表 4 の結果から明らかなように、アクリルゴム粒子のみの肥大ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合に比べて、シリコーンゴム粒子とアクリルゴム粒子との共肥大化ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合の方が、高い耐衝撃性および良好な加工性を示すことがわかる。また、共肥大化ゴムのアクリル性を示すことがわかる。また、共肥大化ゴムのアクリル性を示すことがわかる。

性、成形外観はすぐれることがわかる。

【0174】 実施例 6~8 および比較例 6

(1) シリコーンゴムラテックスとブタジエンゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (VI) ~ (VIII) および (V') の

40 実施例 6~8 として、実施例 1 におけるアクリルゴムラテックス (B-1) をブタジエンゴムラテックス (B-2) にかえて、また、シリコーンゴムラテックスおよびブタジエンゴムラテックスの種類および量を表 5 に示すように変更したほかは実施例 1 と同様にして、共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (VI) ~ (VIII) のラテックスを製造した。

【0175】 比較例 6 として、表 5 に示すようにブタジエンゴムラテックスのみを用いたほかは、実施例 1 と同様にして肥大ゴムおよび肥大ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (V') のラテックスを製造した。

50

【0176】得られた共肥大化ゴム粒子および肥大ゴム  
粒子の平均粒子径、グラフト重合の重合転化率、グラフ  
ト共重合体粒子のラテックスの固形分濃度、平均粒子径\*

\*を表5に示す。

【0177】

【表5】

表 5

	シリコーン ゴムラテックス		ブタジエン系ゴム ラテックス		共肥大化ゴム 平均粒子径 (nm)	グラフト 重合転化率 (%)	グラフト 共重合体平均 粒子径 (nm)	固形分 濃度 (%)	略号
	種類	部(固形分)	種類	部(固形分)					
実施例									
6	(A-1)	15	(B-2)	85	330	99	395	29	VI
7	(A-4)	25	(B-2)	75	310	98	370	29	VII
8	(A-2)	30	(B-2)	70	300	98	360	29	VIII
比較例									
6	-	-	(B-2)	100	340	98	400	29	V'

【0178】(2) AN-ST樹脂組成物の製造と物性評価

※ 撃強度、落錘衝撃強度の評価を実施例1と同様にして行った。結果を表6に示す。

得られたグラフト共重合体(VI)～(VIII)および  
(V')のラテックスを用いてそれぞれ実施例1と同様  
にしてAN-ST樹脂組成物を製造して、アイソット衝※

20 【0179】

【表6】

表 6

	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)		落錘衝撃強度 23℃ (kg·m)
	23℃	-30℃	
実施例			
6	32	12	5.5
7	30	14	5.2
8	33	14	5.3
比較例			
6	26	9	4.4

【0180】表6の結果から明らかなように、ブタジエンゴム粒子のみの肥大ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合に比べて、シリコーンゴム粒子とブタジエンゴム粒子との共肥大化ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合の方が、高い耐衝撃性を示すことがわかる。また、共肥大化ゴムのシリコーンゴムとブタジエンゴムとの比率を変えても耐衝撃性にすぐれることがわかる。

【0181】実施例9～10および比較例7～8として、実施例9～10として、実施例1で得られた共肥大化ゴムをはじめ、表7に示す成分を用いて共肥大化ゴム系グ

ラフト共重合体粒子(IX)～(X)のラテックスを製造した。なお、チッソ気流下、重合温度60℃で、追加成分は4時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間攪拌を続けて重合を終了させた。また、比較例7～8として、比較例3で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムに対しても同様のグラフト重合を行ない、シリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子(VI')～(VI'I')のラテックスを得た。

【0182】

【表7】

表 7

成 分	実施例 9	実施例 10	比較例 7	比較例 8
初期仕込み量(部)				
純水	280	280	280	280
実施例1でえられた共肥 大化ゴム(固形分)	70	50	—	—
比較例3でえられたシリ コーン・アクリル複合 ゴム(固形分)	—	—	70	50
オレイン酸ナトリウム	1	1	1	1
S F S	0.2	0.2	0.2	0.2
E D T A	0.01	0.01	0.01	0.01
硫酸第一鉄	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
追加成分量(部)				
S T	21	35	21	35
A N	9	15	9	15
t - D M	—	0.2	—	0.2
C H P	0.3	0.1	0.3	0.1
重合転化率(%)	98	99	99	97
平均粒子径(nm)	350	390	370	410
略号	I X	X	V I'	V II'

【0183】得られたラテックスと、製造例9～10で得られた芳香族ビニル系樹脂(T-2)～(T-3)のラテックスとを表8に示す組み合わせでゴム量が20%になるように混合したのち、塩化カルシウム2部を加えて凝固させてスラリーを得た。得られたスラリーを脱水乾燥し、熱可塑性樹脂組成物の粉末を得た。

【0184】ついで、得られた熱可塑性樹脂組成物粉体100部に対して、フェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2部およびエチレンビスステアリルアマイド0.5部を配合し、単軸押出機(田端

30

機械(株)製、HW-40-28)で溶融混練し、ペレットを製造した。このペレットを、(株)ファンック(FANUC)製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度260℃に設定して板状成形体を作製した。落錘衝撃強度、耐熱性(HDT)の評価を行なった。また、ペレットを用いて射出成形加工性を評価した。結果を表8に示す。

【0185】

【表8】

表 8

	グラフト 共重合体 粒子	芳香族 ビニル系 樹脂	落錘衝撃 強度 23℃ (kg·m)	HDT (℃)	射出成形 加工性 (mm)
実施例 9	IX	T-2	4.4	115	480
10	X	T-3	4.1	115	580
比較例 7	VI'	T-2	4.1	115	440
8	VII'	T-3	3.9	114	550

【0186】表8から明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、加工性にすぐれるとともに、耐熱性もバランスよく兼ね備えていることがわかる。

#### 【0187】実施例11 \*

純水	220部
実施例1で得られた共肥大化ゴム(固形分)	80部
ロジン酸ナトリウム	0.2部
SFS	0.2部
EDTA	0.01部
硫酸第一鉄	0.0025部

を一括して仕込んだ。

#### 【0188】つづいて、系を攪拌しながらチッ素気流下※

メタクリリ酸メチル(MMA)	20部
t-ブチルハイドロパーオキサイド(t-BH)	0.08部

からなる混合物を2時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、45℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させ、共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子(XI)のラテックスを得た。重合転化率は97%であった。得られたラテックスは、固形分濃度31%、平均粒子径330nm、ゲル含有量93%であった。★

#### (2) 塩化ビニル樹脂組成物の製造と物性評価

塩化ビニル樹脂	100部
グラフト共重合体粒子(XI)	10部
スズ系安定剤	2.5部
滑剤	0.5部
充填剤	3.0部
高分子加工助剤	2部

の配合物を180℃に調節した熱ロールで5分間混練したのち、190℃で15分圧縮成形することにより試験片を作製した。なお、塩化ビニル樹脂は鐘淵化学工業(株)製のカネビニールS1008、スズ系安定剤は日本化成(株)製のN-2000E、滑剤はヘキスト(Hoechst)社製のヘキストワックスE(Hoechst-Wachs E)、充填剤は堺化学(株)製のR-650、高分子加工助剤は鐘淵化学工業(株)製のカネエースPA-20を用いた。

\* (1) 共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子(XI)の製造攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

★ 【0189】つぎに、得られたラテックスに塩化カルシウム2部を加えて凝固させたのち、凝固スラリーを脱水乾燥して共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子(XI)からなる粉末を得た。

#### 【0190】

【0191】得られた試験片を用いて、アイソット衝撃強度を23℃および0℃で測定した。また、サンシャインウェザーオーメーターで1000時間暴露した試験片についても同様に測定を行なった。また、試験片の成形直後の色調(初期色調)および熱変色性も評価した。結果を表9に示す。

#### 【0192】比較例9

比較例3で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムを用いたほかは実施例11と同様にしてグラフト重合して、

41

グラフト共重合体粒子(VIII')からなる粉末を製造した。また、グラフト共重合体粒子(XI)からなる粉末のかわりにグラフト共重合体粒子(VIII')からなる粉末を用いたほかは実施例11の(2)と同様にして塩化ビニル樹脂組成物を製造し、試験片を作製した。

【0193】得られた試験片を用いて、実施例11と同様にアイソット衝撃強度、初期色調、熱変色性の評価を\*

\*行なった。結果を表9に示す。

【0194】なお、表9中の初期色調は、実施例11の(2)の配合からグラフト共重合体粒子(XI)を除いた配合で作製されたアイソット試験片の色調を基準にして、色差で評価した。

【0195】

【表9】

9

	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)			初期色調 (ΔE)	熱変色性 (ΔE)
	成形直後		暴露後		
	23°C	0°C	23°C		
実施例 11	122	11	112	3	23
比較例 9	115	9	104	6	35

【0196】表9に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を塩化ビニル樹脂の耐衝撃性改質剤として用いた場合、従来法によって得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を用いた場合と比べて耐衝撃性、耐候性、初期色調および熱変色性にすぐれることがわかる。

【0197】実施例12～14および比較例10～12として、実施※

20※例11および比較例9における塩化ビニル樹脂組成物中のグラフト共重合体粒子の配合量を表10に示すようにそれぞれ変更して、試験片の作製およびアイソット衝撃試験を実施例11と同様にして行なった。結果を表10に示す。

【0198】

【表10】

10

	グラフト共重合体粒子		アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm)	
	種類	配合量(部)	23°C	0°C
実施例 12	XI	5	10	5
	XI	7	15	7
	XI	15	178	98
比較例 10	VIII'	5	9	4
	VIII'	7	12	6
	VIII'	15	167	92

【0199】表10に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を含む組成物は塩化ビニル樹脂への配合割合を変えても、従来法によって得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を含む組成物と比べて耐衝撃性にすぐれることがわかる。

【0200】実施例15～18

(1)シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(XII)～(XV)の製造

実施例15～18として、実施例1におけるシリコーンゴムラテックスおよびアクリルゴムラテックスの種類お

より量を表11に示すように変更したほかは実施例1と同様にして共肥大化ゴムを製造した。得られた共肥大化ゴムを用いて実施例11と同様にしてグラフト共重合体粒子(XII)～(XV)からなるそれぞれの粉末を得た。

得られた共肥大化ゴム粒子およびグラフト共重合体粒子\*

表 11

	シリコーンゴムラテックス		アクリル系ゴムラテックス		共肥大化ゴム平均粒子径(nm)	グラフト重合転化率(%)	グラフト共重合体平均粒子径(nm)	固形分濃度(%)	略号	
	種類	部(固形分)	種類	部(固形分)						
実施例	15	(A-2)	8	(B-1)	92	330	99	360	29	XII
	16	(A-1)	12	(B-1)	88	320	99	340	29	XIII
	17	(A-3)	25	(B-1)	75	310	99	340	29	XIV
	18	(A-3)	50	(B-1)	50	260	99	280	29	XV
比較例	13	-	-	(B-1)	100	320	99	340	29	IX'

#### 【0202】(2) 塩化ビニル樹脂組成物の製造および物性評価

実施例1.1において、共肥大化ゴム系グラフト共重合体(XI)の粉末のかわりに共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子(XII)～(XV)の粉末を用いたほかは実施例1.1と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイソット衝撃強度を測定した。結果を表12に示す。

#### 【0203】比較例13

実施例1.5のシリコーンゴムラテックス(A-2)のかわりに、製造例7で得られたアクリルゴムラテックス※

表 12

\* (B-1)を用いたほかは、実施例1.5と同様にしてアクリルゴム粒子のみからなる肥大ゴム(平均粒子径320nm)を製造した。この肥大ゴムを用いて、実施例1.5と同様にグラフト重合して、グラフト共重合体粒子(IX')からなる粉末を製造した。また、グラフト共重合体粒子(X)からなる粉末のかわりにグラフト共重合体粒子(IX')からなる粉末を用いたほかは実施例1.1と同じ配合、同じ手段で試験片を作製し、アイソット衝撃強度を測定した。結果を表12に示す。

#### 【0204】

#### 【表12】

	グラフト共重合体粒子	アイソット衝撃強度(kg·cm/cm)	
		23°C	0°C
実施例			
15	XII	115	10
16	XIII	135	12
17	XIV	125	12
18	XV	120	14
比較例			
13	IX'	35	6

【0205】表12に示された結果から、共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子における共肥大化ゴム中のシリコーンゴムの割合が異なっても高い耐衝撃性を示すことがわかる。また、アクリルゴム粒子のみからなる肥大ゴム

を用いても高い耐衝撃性は得られないことがわかる。

#### 【0206】実施例19および比較例14

実施例1.9として、実施例1.1で得られた共肥大化ゴムをはじめ、以下の成分を用いて共肥大化ゴム系グラフト共

45

重合体粒子(XVI)の粉末を製造した。なお、重合温度は60℃で、チッソ気流下で追加成分を3時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに1時間攪拌を続けて重合を終了させた。またラテックスからの粉末の回収は、実施例\*

\*11と同様にした。重合転化率は98%であり、平均粒子径は370nmであった。

## 【0207】

## 初期仕込み成分

純水	240部
実施例1で得られた共肥大化ゴム(固形分)	60部
オレイン酸ナトリウム	0.5部
SFS	0.2部
EDTA	0.01部
硫酸第一鉄	0.0025部

## 【0208】

追加成分	
ST	27部
AN	11部
メタクリル酸	2部
t-DM	0.4部
CHP	0.1部

【0209】比較例14として、比較例3で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムを用いたほかは前記と同様にしてグラフト共重合体粒子(X')の粉末を製造した。

【0210】得られたグラフト共重合体粒子の粉末を、表13に示す熱可塑性樹脂100部に対して表13に示す割合で配合し、さらにフェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2部およびエチレンビスアミド0.5部を配合し、单軸押出機(田端機械(株)製、HW-40-28)で溶融混練し、ペレットを製造した。このペレットを(株)ファンック(FANUC)製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度260℃に設定してアイソット試験片を作製した。アイソット衝撃強度の評価を行なった。結果を表13に示す。

※【0211】実施例20~21および比較例15~16実施例20~21として、実施例11で得られたグラフト共重合体粒子(XI)の粉末を、また実施例20~21のそれに対する比較例15~16として、比較例9で得られたグラフト共重合体粒子(VIII')の粉末を用い、実施例19と同様にしてアイソット試験片を作製して、アイソット衝撃強度の評価を行なった。結果を表13に示す。

【0212】なお、表13の熱可塑性樹脂の略号は以下に示すとおりである。

【0213】PA:ポリアミド  
PBT:ポリブチレンテレフタレート  
PC:ポリカーボネート

【0214】

【表13】

表 13

	グラフト共重合体粒子		熱可塑性樹脂	アイソット衝撃強度 23℃ (kg·cm/cm)
	種類	配合量(部)		
実施例19	XVI	30	PA	22
比較例14	X'	30		18
実施例20	XI	15	PBT	20
比較例15	VIII'	15		18
実施例21	XI	5	PC	80
比較例16	VIII'	5		76

【0215】表13に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子をエンジニアリング熱可塑性樹脂の耐衝撃性改質剤として用いた場合

19~21)、従来の方法で得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を用いた場合(比較例14~16)と比べて高い耐衝撃性改善効果が発現

されることがわかる。

【0216】

【発明の効果】本発明によれば、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックスとを凝集共肥大化させて得られ\*

\* る共肥大化ゴムを用いて熱可塑性樹脂の改質剤であるグラフト共重合体粒子を得ることができる。該グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にすぐれたものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 細井 英機

兵庫県神戸市垂水区西舞子8丁目16-19-  
1006

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**